

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240242

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-43813

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000127298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 鈴木 勝人

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製

紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 田尻 耕三

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製

紙株式会社東雲研究センター内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57) 【要約】

【課題】 水性インクジェット方式のプリンターを用いて、高品位の画像を得ることができ、しかも安価な顔料を主成分とするインク受容層を設けた用紙でも耐水性及びインク定着性が高く、更に画像濃度が高く高精細の画像が得られるインクジェット記録シートを提供する。

【解決手段】 支持体にインク受理層を設けたインクジェット記録シートであって、インク受理層が主としてアルミノシリケート微粒子、顔料、バインダーからなり、該アルミノシリケート微粒子がカチオン性であって、平均粒子径が5 nm～1 μm含有量が0.5重量%～20重量%であるインクジェット記録シートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体にアルミノシリケート微粒子、顔料、及びバインダーを含有するインク受理層を設けたインクジェット記録シートで、該アルミノシリケート微粒子はカチオン性であり、受理層中に0.5重量%～20重量%含有されることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 該アルミノシリケート微粒子の平均粒径が5nm～1μmである請求項1に記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はパソコン用などの各種プリンターに使用されるインクジェット記録シートに関し、特に耐水性、インク定着性に優れたインクジェット記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は種々の方法でインクの小液滴をノズルより飛翔させ、インクジェット記録シートにインク液滴を付着吸収させて記録を行う方法である。この方法は騒音が少なく高速で記録することが可能であり、またカラー化にも対応できるなどの特徴を有している。近年パーソナルコンピュータの高性能化や、マルチメディアの普及により、カラーを含む文書や、カラーイメージなどを、オフィスや家庭で印刷出力したいという要望が高まり、インクジェット記録方式はこうした目的に最適な記録方式と考えられており、この方式に対応し、カラーの印刷出力に適したインクジェット記録シートが望まれている。

【0003】従来インクジェット記録シートとしては通常パルプ紙の表面に、吸液性の高い微粒シリカや炭酸カルシウムなどの顔料とポリビニルアルコールや水溶性樹脂と混合して得た塗料を塗布したインクジェット記録シートが使用されていた。特開昭62-15084号公報には支持体上に、合成微粒子シリカを主原料とする少なくとも一層以上のインク受理層を有するインクジェット記録媒体が開示されている。

【0004】しかし一般にインクジェット記録方式で使用する染料はアニオン性の酸性染料又は直接染料であるため、アニオン性であるシリカを主として含むインク受理層ではインク染料が定着しにくく、画像が水滴などによりにじんだり、高精細な画像が得られないなどの問題点があった。

【0005】すでに特開昭60-219084号公報では、支持体上に、少なくとも一層のインク受理層が設けられた記録媒体において、インク受理層中にカチオン性コロイダルシリカを含有することを特徴とするインクジェット記録用媒体を開示している。しかしここで使用されるカチオン性コロイダルシリカは珪素と酸素から構成されるコロイダルシリカ粒子表面に、アルミニウムなど

のカチオン性金属被膜を形成してカチオン処理を施したものである。したがって、コロイダルシリカの製造工程に引き続いて、カチオン化処理を別に施す必要があり、工業的に使用するには生産性、あるいはコストの点から問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水性インクジェット方式のプリンターを用いて、高品位の画像を得ることができ、しかも安価な顔料を主成分とするインク受理層を設けた用紙でも耐水性及びインク定着性が高く、更に画像濃度が高く高精細の画像が得られるインクジェット記録シートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。即ち、本発明の第1の発明は「支持体にアルミノシリケート微粒子、顔料、及びバインダーを含有するインク受理層を設けたインクジェット記録シートで、該アルミノシリケート微粒子はカチオン性であり、受理層中に0.5重量%～20重量%含有されることを特徴とするインクジェット記録シート」である。本発明の第2の発明は、「第1の発明において、該アルミノシリケート微粒子の平均粒径が5nm～1μmであるインクジェット記録シート」である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるアルミノシリケート微粒子は珪酸アルコキシドとアルミニウムアルコキシドを混合加水分解法で得られるものであり、そのようなアルミノシリケート微粒子の製造法は本出願人により、特開平9-234948号公報で開示されている。即ち有機溶媒中に珪酸アルコキシドとアルミニウムアルコキシドとを分散し、水および必要に応じて酸触媒の存在下で混合加水分解を行うことにより製造される。

【0009】混合加水分解方法としては例えばアルミニウムアルコキシドを酸触媒とともに有機溶媒中で分散させた分散液と、珪酸アルコキシドと酸触媒を水中に分散させた分散液とを混合し、混合加水分解する方法や、アルミニウムアルコキシドを酸触媒とともに有機溶媒中で分散させた分散液と、珪酸アルコキシドと水を酸触媒とともに有機溶媒中で部分的に加水分解した分散液とを混合し、更にこの混合液に酸触媒を含む水を添加し、混合加水分解する方法などを例示することができる。

【0010】上記アルコキシドの配合比率を調節することによりアルミノシリケート微粒子中のアルミナ成分(Al_2O_3)とシリカ成分(SiO_2)の比率は任意に制御することができるが、本発明では水中でカチオン性を示すものを使用する。ここで述べるカチオン性とは該微粒子を水中でゼータ電位を測定した場合、正の値をとることを意味する。本発明に使用するアルミノシリケート微粒子のゼータ電位は好ましくは、+5mV～+70m

V、より好ましくは+10mV～+60mVである。水中でカチオン性を示すアルミノシリケート微粒子のアルミナ成分とシリカ成分の比率は製造方法によって異なるが、おおよそ、アルミナ：シリカのモル比で99：9：0.1～30：70の範囲である。

【0011】アルミノシリケート微粒子の平均粒子径は5nm～1 μ mが好ましい。ここでの平均粒子径は光子相関法に基づくレーザー粒度計により測定した値である。5nmよりも平均粒子径が低いと、アルミノシリケート微粒子を含むゾルをバインダーと混合し、塗料を調整したとき増粘することがあるので好ましくない。また、平均粒子径が1 μ mを越えるとインクの定着能力が小さくなり、耐水性が劣る傾向となるので好ましくない。

【0012】本発明のインク受理層は少なくともアルミノシリケート微粒子とバインダー、及び顔料を配合したものである。アルミノシリケート微粒子の配合量は乾燥重量で受理層の全固形分の0.5重量%～20重量%が好ましい。配合量が0.5重量%未満ではアルミノシリケート微粒子配合によるインク染料定着性の効果が十分でなく、逆に20重量%以上ではインク染料定着性はほとんど向上しないので経済的に不利であり、逆にインクの吸収速度が遅くなって、画質が悪化する場合があるので望ましくない。より好ましい範囲は5重量%～15重量%である。

【0013】インク受理層に含まれる顔料としてはコロイダルシリカ、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾル、擬ペーマイト、無定型シリカ、カオリン、酸化チタン、クレー、焼成クレー、タルク、酸化亜鉛、酸化錫、硫酸マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、スメクタイト、ゼオライト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム等のほか、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアニン系プラスチックピグメントなどから適宜選択して使用することができる。このような顔料の配合量は乾燥重量で受理層の全固形分の40～90重量%が望ましい。40重量%未満ではインク吸収性が不十分となり、90重量%を越えると層強度の低下がおこる場合がある。

【0014】インク受理層に配合するバインダーとしては例えば完全ケン化ポリビニルアルコール、不完全ケン化ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、珪素含有ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カゼイン、大豆カゼイン、変性大豆カゼイン、合成蛋白質類、ゼラチン、澱粉、カチオン化澱粉、リン酸エステル化澱粉、変性澱粉などの水溶性樹脂や、スチレンーブタジエン共重合体のジエン系ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合

体などのビニル系重合体ラテックス等のラテックス類などから適宜選択して使用することができる。なかでも重合度2000～4000の高重合度完全ケン化型PVAが塗膜の耐水強度の点から好ましい。バインダーはインク受理層中に10～59.5重量%の範囲から選択され、15～40重量%が好ましい。

【0015】基材シートとしては、プラスチックフィルム、パルプ紙、合成紙のいずれでも使用することができる。例えばプラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリイミド、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムが例示できる。

【0016】またパルプ紙としては上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、板紙、合成樹脂ラミネート紙、金属蒸着紙などが例示できる。

【0017】支持体の厚さはインクジェット記録紙の最終用途により決定されるが15～200 μ m、坪量は20～200g/m²が好ましく用いられる。本発明のインク受容層はブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロッドブレードコーター、リップコーター、カーテンコーターなど公知の方法を用いて塗工することが出来る。塗工量としては固形分として3g/m²～100g/m²の範囲が有用である。塗工量が少ない場合にはインクの吸収性が不足し、画像が悪化することがある。また塗工量が100g/m²を越えると、塗膜にヒビワレが生じやすくなるほか、塗工が困難になる、コストを無用に引き上げるなどの不都合が生じる。より好ましい範囲は10g/m²～50g/m²である。

【0018】尚、以下に本発明の更に詳しい説明を実施例により行うが実施例および比較例に記載した試験項目の測定方法は次の通りである。

＜微粒子の粒子径測定方法＞レーザー粒度分布計（大塚電子株式会社製、商標LPA3100）にて測定した。測定原理はレーザー法に基づくものである。この測定は、ブラウン運動している液体中の粒子に、He-Neレーザー光を照射して、レーリー散乱により光が散乱され、粒子の運動によりドップラーシフトするという原理に基づく光散乱法によるものである。

【0019】＜微粒子のゼータ電位測定方法＞ゼータ電位測定計（日本シイベルハグナー株式会社製、商標ゼータサイザー2000）にて測定した。この測定は液体中に分散している荷電粒子を系全体に電場をかけることにより移動させ、その移動度を測定することにより行われる。

【0020】＜パルプの叩解度測定法＞パルプの叩解度の測定は、TAPPIスタンダードT200「研究室におけるパルプの処理法、ビーター法」及びT227「パルプのフリーネス」に示された方法に依った。

【0021】＜ステキヒトサイズ度＞ステキヒトサイズ度の測定は、JIS P-8122「紙のステキヒトサイズ度試験方法」による方法を用いた。

【0022】＜記録特性＞インクジェット記録用紙はカラーインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、商標PM700C、ファイン専用紙モード）で印字して評価した。印字の均一性はベタ印字をしたときの濃度ムラの状態を観察し、評価した。インク吸収性はインクのにじみ具合を観察して評価した。耐水性は静水中に一分間浸漬し、染料の溶出の状態を観察し、評価した。印字の均一性、インク吸収性、耐水性の評価は、性能の特に優れているものを◎、優れているものを○、通常の品質のものを△、使用上欠陥のあるものを×として示す。

【0023】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもちろんこれらに限定されるものではない。

【0024】＜実施例1＞容量5リットルのガラス製反応容器（セパラブルフラスコ、攪拌羽根、温度計付き）にアルミニウムイソプロポキシド131.6g（0.61モル、和光純薬工業製、純度95％）とイソプロパノール1.25Kg（20.8モル）を加え温度を70℃まで昇温し、アルミニウムイソプロポキシドを溶解した。これとは別に200ccのナスフラスコにシリコンテトラエトキシド47.3g（0.216モル和光純薬工業製、純度95％）、イソプロパノール38.88g（0.65モル）、水7.78g（0.432モル）を仕込み、85℃で6時間反応させた。そののち上記のアルミニウムイソプロポキシド溶解液に加え良く混合した。その後に蒸留水を混合液に446g（24.8モル）加え、同時に硝酸8.23g（65％溶液、0.085モル）を加え85℃にて混合加水分解反応を行った。12時間反応させた後、得られた反応液を濃縮してイソプロパノールを除去し、固形分濃度15％のアルミノシリケート微粒子の白色ゾルを得た。得られたゾルを製オートクレープに仕込み、160℃、2時間の熱処理をおこなった。得られたゾルの乾燥物（100℃にて乾燥）は粉末X線回折では非晶質の構造をもっていた。平均粒子径をレーザー粒度分布計にて測定したところ、10nmであった。またゼータ電位を測定したところ+55mVであった。

【0025】次に微粉シリカ（トクヤマ（株）製、商標ファインシールX60）60部、ポリビニルアルコール（クラレ製、商標PVA124）20部、上記製造工程によるアルミノシリケート微粒子5部、水250部からなる塗料1を調製した。これとは別に軽質炭酸カルシウム20部をフリーネス400m1に叩解した晒広葉樹クラフトパルプ（白色度91％）100部の水中懸濁液に添加し、カチオンデンプン1部、アルケニル無水コハク

酸系中性サイズ剤0.05部を添加し、抄紙原料を得た。常法により長網多筒式抄紙機を用いて64g/m²の上質紙を製造した。白色度92％、炭酸カルシウム分15.0％で、ステキヒトサイズ度は5秒、紙のpHは6.5であった。この紙の表面に上記塗料1を乾燥重量で10g/m²になるようにバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録シートを作成した。

【0026】＜実施例2＞上記実施例1における硝酸の量を1.03g（濃度65％溶液、0.011モル）にし、熱処理の温度を120℃にした以外は実施例1と同様にアルミノシリケート微粒子を製造した。得られたゾルの乾燥物（100℃にて乾燥）は粉末X線回折では非晶質の構造をもっていた。平均粒子径をレーザー粒度分布計にて測定したところ、0.8μmであった。ゼータ電位を測定したところ、+36mVであった。つぎに微粉シリカ（トクヤマ（株）製、商標ファインシールX60）60部、ポリビニルアルコール（クラレ製、商標PVA140H）15部、上記製造工程によるアルミノシリケート微粒子15部、水250部からなる塗料2を調製した。この塗料2を乾燥重量で10g/m²になるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録用シートを作成した。

【0027】＜実施例3＞上記実施例1における硝酸の量を4.12g（濃度65％溶液、0.044モル）にし、熱処理の温度を120℃にした以外は実施例1と同様にアルミノシリケート微粒子を製造した。得られたゾルの乾燥物（100℃にて乾燥）は粉末X線回折では非晶質の構造をもっていた。平均粒子径をレーザー粒度分布計にて測定したところ、0.5μmであった。ゼータ電位を測定したところ、+48mVであった。微粉シリカ（トクヤマ（株）製、商標ファインシールX60）60部、ポリビニルアルコール（クラレ製、商標PVA117）10部、上記製造工程のアルミノシリケート微粒子1部、水250部からなる塗料3を調製した。この塗料3を乾燥重量で10g/m²になるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録シートを作成した。

【0028】＜比較例1＞実施例1で用いた上質紙の表面に微粉シリカ（トクヤマ（株）製、商標ファインシールX60）60部、ポリビニルアルコール（クラレ製、商標PVA124）20部、水250部からなる塗料4を乾燥重量で10g/m²になるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録シートを作成した。

【0029】＜比較例2＞実施例1で用いた上質紙の表面に微粉シリカ（トクヤマ（株）製、商標ファインシールX60）60部、ポリビニルアルコール（クラレ製、

商標PVA140H)20部、水250部からなる塗料5を乾燥重量で10g/m²になるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録用シートを作成した。

【0030】＜比較例3＞実施例1で用いた上質紙の表面に微粉シリカ(トクヤマ(株)製、商標ファインシールX60)60部、ポリビニルアルコール(クラレ製、商標PVA117)10部、水250部からなる塗料6を乾燥重量で10g/m²となるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録用シートを作成した。

【0031】＜比較例4＞実施例1で用いた上質紙の表

面に微粉シリカ(トクヤマ(株)製、商標ファインシールX60)60部、ポリビニルアルコール(クラレ製、商標PVA117)10部、実施例3で製造したアルミノシリケート微粒子30部水250部からなる塗料6を乾燥重量で10g/m²となるように実施例1で用いた上質紙にバーコーターを用いて塗工、乾燥し、インク受理層を持つインクジェット記録用シートを作成した。これらの各インクジェット記録用紙の評価結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	品 質 評 価		
	画像の均一性	インク吸収性	印字物の耐水性
実施例1	○	○	◎
実施例2	○	○	◎
実施例3	○	○	○
比較例1	○	△	×
比較例2	○	△	×
比較例3	○	△	×
比較例4	△	△	○

【0033】表1から明らかなように、本発明によれば支持体の少なくとも一方の表面に、平均粒子径が5nm～1μmであるアルミノシリケート微粒子と填料、バインダーを主成分とするインク受容性被覆層を設けることで、インクジェット記録による画像の均一性、インク吸収性、耐水性を満足させることができるが、(実施例1～3、アルミノシリケート微粒子を含まないと印字物の耐水性が低下し(比較例1～3)、また配合量が20重量%をこえると画像の均一性インク吸収性が低下する

(比較例4)。

【0034】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用紙は、印字が鮮明で、インクの吸収性に優れ、均一な画質を有し、印字物の耐水性にも優れており、従来の記録紙では達成できない高解像度、高速、および汎用のインクジェット・プリント・システムを可能ならしめるという効果を奏する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)